

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平8-321287

(43)【公開日】

平成8年(1996)12月3日

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成8年(1996)12月3日

**Technical**

(54)【発明の名称】

有機電解液電池

(51)【国際特許分類第6版】

H01M 2/08

2/02

6/16

10/40

【FI】

H01M 2/08 X

W

2/02 J

6/16 A

10/40 Z

【請求項の数】

15

【出願形態】

OL

【全頁数】

11

**Filing**

【審査請求】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 321287

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) December 3 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) December 3 days

(54) [Title of Invention]

**ORGANIC ELECTROLYTE SOLUTION BATTERY**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

H01M 2/08

2/02

6/16

10/40

【FI】

H01M 2/08 X

W

2/02 J

6/16 A

10/40 Z

[Number of Claims]

15

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

11

[Request for Examination]

## 未請求

(21)【出願番号】

特願平7-261239

(22)【出願日】

平成7年(1995)10月9日

## Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

特願平7-60767

(32)【優先日】

平7(1995)3月20日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

## Parties

## Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000005821

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地

## Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

佐野 晃寛

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

西野 秀一

【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72)【発明者】

## Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 7 - 261239

(22) [Application Date]

1995 (1995) October 9 days

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 7 - 60767

(32) [Priority Date]

Flat 7 (1995) March 20 days

(33) [Priority Country]

Japan (JP )

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005821

[Name]

MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD.  
(DB 69-053-6552 )

[Address]

Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6

(72) [Inventor]

[Name]

Sano Akinobu

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6  
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552 )

(72) [Inventor]

[Name]

Nishino Hidekazu

[Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6  
Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552 )

(72) [Inventor]

## 【氏名】

大尾 文夫

## 【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

小黒 秀祐

## 【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

近藤 正嗣

## 【住所又は居所】

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

## Agents

## (74)【代理人】

## 【弁理士】

## 【氏名又は名称】

滝本 智之（外1名）

## Abstract

## (57)【要約】

## 【課題】

本発明はリチウム等の軽金属や、その合金等を活物質とする負極と有機電解液とを用いる電池の、高温下での長期間の使用、貯蔵を可能にすることを目的とする。

## 【解決手段】

Li/(CF)<sub>n</sub>系のコイン型電池として負極端子を兼ねるステンレス鋼製の蓋1の内側に負極2の金属リチウムが圧着されている。

蓋1の周縁にはPPSもしくはPFA樹脂よりなるガスケット6が嵌着され、正極端子を兼ねるステンレス鋼製のケース5とにより封口されている。

負極2と正極3の間にはPBTもしくはPPS樹脂よりなるセパレータ4が備えられている構成であ

## [Name]

Daio, Fumio

## [Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6 Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552 )

## (72) [Inventor]

## [Name]

Oguro Hidesuke

## [Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6 Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552 )

## (72) [Inventor]

## [Name]

Kondo Masashi

## [Address]

Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6 Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552 )

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

## [Patent Attorney]

## [Name]

Takimoto Tomoyuki (1 other )

## (57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

this invention makes, use and storage of long period under high temperature of battery which uses negative electrode and organic electrolyte solution which designate lithium or other light metal and alloy etc as active substance possible, it makes objective.

## [Means to Solve the Problems]

metallic lithium of negative electrode 2 pressure bonding is done in inside of lid 1 of stainless steel which combines negative electrode terminal Li/ (CF)<sub>n</sub> as coin type battery of system.

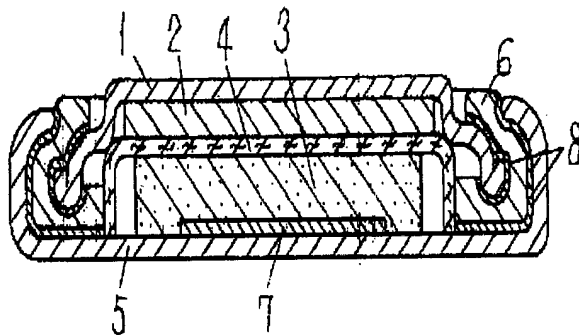
gasket 6 which consists of PPS or PFA resin fitting is done in surrounding edge of lid 1, is sealed by with case 5 of stainless steel which combines positive electrode terminal.

It is a constitution where separator 4 which consists of PBT or PPS resin has between negative electrode 2 and positive

る。

electrode 3.

- 1...蓋
- 2...負極
- 3...正極
- 4...セパレータ
- 5...ケース
- 6...ガスケット
- 7...集電体
- 8...シーラント層



## Claims

### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

リチウム等の軽金属、リチウム等の軽金属を主体とした合金、リチウム等のアルカリ金属と炭素または金属酸化物との層間化合物のいずれかを活物質とする負極と、沸点が少なくとも 170 deg C である単独の有機溶媒または複数の混合有機溶媒に、溶質としてリチウム塩を溶解させた有機電解液とを用い、正極と前記負極との間を、耐電解液性が優れ、保液性に富み、融点が少なくとも 170 deg C である多孔性の合成樹脂製シートからなるセパレータにより隔離し、耐電解液性が優れ、連続使用温度が少なくとも 150 deg C である熱可塑性合成樹脂単独または前記熱可塑性合成樹脂を主体とするガスケットの表面に、予めブロンアスファルトを主体とするシーラント層を設け、前記ガスケットを正極極性金属容器と負極極性金属容器との間に介在させた状態で、正極または負極いずれか一方の極性の金属容器の上縁をカールさせることにより前記ガスケットを圧縮して密封した有機電解液電池。

### [Claim(s)]

#### [Claim 1]

alloy, lithium or other alkali metal and in organic solvent of alone where negative electrode and boiling point where designate carbon or metal oxide which designate lithium or other light metal, lithium or other light metal as main component any of intercalation compound as active substance are 170 deg C at least mixed organic solvent of plural, between positive electrode and aforementioned negative electrode, electrolyte resistance to be superior making use of organic electrolyte solution which melts lithium salt as solute, in liquid retaining property being rich, It isolates melting point at least with separator which consists of the porous synthetic resin seat which is 170 deg C, electrolyte resistance is superior, in surface of the gasket which designates thermoplastic synthetic resin alone or aforementioned thermoplastic synthetic resin where continuous use temperature is 150 deg C at least as main component, sealant layer which beforehand designates blown asphalt as main component providing, organic electrolyte solution battery. which with positive electrode polarity metal container and state which lies betweenbetween negative electrode polarity metal container, compressing aforementioned gasket by curl doing upper edge of metal container of polarity of positive

## 【請求項 2】

ポリフェニレンスルフィド樹脂または四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂のいずれか一方の熱可塑性樹脂単独または前記熱可塑性樹脂を主体としたガスケットに用いた請求項 1 記載の非水電解液電池。

## 【請求項 3】

ポリフェニレンスルフィド樹脂または四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂に 10wt%以下のガラス繊維をフィラーとして均一にブレンドした強化樹脂からなるガスケットに用いた請求項 1 記載の有機電解液電池。

## 【請求項 4】

ポリフェニレンスルフィド樹脂または四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂に 10wt%以下のポリエチレンおよびポリプロピレンの少なくとも一方からなるポリオレフィン系エラストマーを均一にブレンドした熱可塑性樹脂からなるガスケットを用いた請求項 1 記載の有機電解液電池。

## 【請求項 5】

封口により圧縮される以前の荷重を加えられていない状態のガスケットの厚さに対し、正極または負極いずれか一方の極性の金属容器の上縁をカールさせて密封口し、圧縮された状態の前記ガスケットの厚さが 50-90%の範囲である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の有機電解液電池。

## 【請求項 6】

ガスケット表面の少なくとも正極極性の金属容器と負極極性の金属容器とに接する部分に、ブロンアスファルトに鉱物油を添加し、これらを溶剤で溶解した塗料を予め塗布した後乾燥し、ブロンアスファルトを主体とするシーラント層を設けた請求項 1 記載の有機電解液電池。

## 【請求項 7】

ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化ビニリデン、ポリ四フッ化エチレン等の群から少なくとも 1 種選ばれた不織布状または微孔性膜状の合成樹脂シートからなるセパレータを用いた請求項 1 記載の有機電解液

electrode or negative electrode any one, sealing upstopping does aforementioned gasket

## [Claim 2]

nonaqueous electrolyte battery. which is stated in Claim 1 which is used for gasket which designates thermoplastic resin alone or aforementioned thermoplastic resin of any one of polyphenylene sulfide resin or tetrafluoroethylene \* perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin as main component

## [Claim 3]

In polyphenylene sulfide resin or tetrafluoroethylene \* perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin organic electrolyte solution battery. which is stated in Claim 1 which is used for gasket which consists of reinforced resin which blended to the uniform with glass fiber of 10 wt% or less as filler

## [Claim 4]

In polyphenylene sulfide resin or tetrafluoroethylene \* perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin polyethylene of 10 wt% or less and polyolefin type elastomer it consists of at least one of polypropylene organic electrolyte solution battery. which is stated in the Claim 1 which uses gasket which consists of thermoplastic resin which blended to uniform

## [Claim 5]

curl doing upper edge of metal container of polarity of positive electrode or negative electrode any one before being compressed by seal, vis-a-vis thickness of gasket of state which has not been added load, organic electrolyte solution battery. which is stated in any of Claims 1 through 4 where thickness of aforementioned gasket of state which sealing upstopping it did, was compressed is 50 - 90% ranges

## [Claim 6]

In portion which touches at least with to metal container of positive electrode polarity of gasket surface and metal container of negative electrode polarity, mineral oil is added to blown asphalt, precoat after doing, paint which melts these with solvent is dried, organic electrolyte solution battery. which is stated in Claim 1 which provides sealant layer which blown asphalt is designated as main component

## [Claim 7]

From polybutylene terephthalate, polyphenylene sulfide, polyvinylidene fluoride, poly tetrafluoroethylene or other group at least 1 kind organic electrolyte solution battery. which is stated in Claim 1 which uses separator which consists of nonwoven fabric or synthetic resin sheet of the

電池。

【請求項 8】

フッ化黒鉛を主体とする正極と、金属リチウムからなる負極とを、耐電解液性が優れ、保液性に富み、融点が少なくとも 170 deg C である多孔性の合成樹脂シートからなるセパレータにより隔離し、耐電解液性が優れ、連続使用温度が少なくとも 150 deg C である熱可塑性合成樹脂単独または前記熱可塑性樹脂を主体とするガスケットの表面に、予めブロンアスファルトを主体とするシーラント層を設け、前記ガスケットを正極極性金属容器と負極極性金属容器との間に介在させた状態で、正極または負極いずれか一方の極性の金属容器の上縁をカールさせることにより前記ガスケットを圧縮して密封した有機電解液電池。

【請求項 9】

ポリフェニレンスルフィド樹脂または四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂のいずれか一方の熱可塑性樹脂単独または前記熱可塑性樹脂を主体としたガスケットを用いた請求項 8 記載の有機電解液電池。

【請求項 10】

ポリフェニレンスルフィド樹脂または四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂に 10wt% 以下のガラス繊維をフィラーとして均一にブレンドした強化樹脂からなるガスケットに用いた請求項 8 記載の有機電解液電池。

【請求項 11】

ポリフェニレンスルフィド樹脂または四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂に 10wt% 以下のポリエチレンおよびポリプロピレンの少なくとも一方からなるポリオレフィン系エラストマーを均一にブレンドした熱可塑性樹脂からなるガスケットを用いた請求項 8 記載の有機電解液電池。

【請求項 12】

封口により圧縮される以前の荷重を加えられていない状態のガスケットの厚さに対し、正極または負極いずれか一方の極性の金属容器上縁をカールさせて密封し、圧縮された状態の前記ガスケットの厚さが 50~90% の範囲である請求

microporous film which is chosen

[Claim 8]

negative electrode which consists of positive electrode and metallic lithium designating the fluorinated graphite as main component, electrolyte resistance is superior, is rich to liquid retaining property, isolates melting point at least with separator which consists of porous synthetic resin sheet which is 170 deg C, electrolyte resistance is superior, in surface of gasket which designates thermoplastic synthetic resin alone or aforementioned thermoplastic resin where continuous use temperature is 150 deg C at least as main component, Beforehand, organic electrolyte solution battery. which provides sealant layer which designates the blown asphalt as main component, with positive electrode polarity metal container and state which lies between between negative electrode polarity metal container, compressing aforementioned gasket by curl doing upper edge of metal container of polarity of positive electrode or negative electrode any one, sealing upstopping does aforementioned gasket

[Claim 9]

organic electrolyte solution battery. which is stated in Claim 8 which uses gasket which designates thermoplastic resin alone or aforementioned thermoplastic resin of any one of the polyphenylene sulfide resin or tetrafluoroethylene \* perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin as main component

[Claim 10]

In polyphenylene sulfide resin or tetrafluoroethylene \* perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin organic electrolyte solution battery. which is stated in Claim 8 which is used for gasket which consists of reinforced resin which blended to the uniform with glass fiber of 10 wt% or less as filler

[Claim 11]

In polyphenylene sulfide resin or tetrafluoroethylene \* perfluoroalkyl vinyl ether copolymer resin polyethylene of 10 wt% or less and polyolefin type elastomer it consists of at least one of polypropylene organic electrolyte solution battery. which is stated in the Claim 8 which uses gasket which consists of thermoplastic resin which blended to uniform

[Claim 12]

curl doing metal container upper edge of polarity of positive electrode or negative electrode any one before being compressed by seal, vis-a-vis thickness of gasket of state which has not been added load, organic electrolyte solution battery. which is stated in the any of Claim 8 to 11 where

項8乃至11のいずれかに記載の有機電解液電池。

【請求項 13】

ガスケット表面の少なくとも正極極性の金属容器と負極極性の金属容器とに接する部分に、ブロンアスファルトに鉱物油を添加し、これらを溶剤で溶解した塗料を予め塗布した後乾燥し、ブロンアスファルトを主体とするシーラント層を設けた請求項8記載の有機電解液電池。

【請求項 14】

$\gamma$ -ブチロラクトン単独または $\gamma$ -ブチロラクトンを主体とする高沸点混合溶媒に、溶質のホウフッ化リチウムを0.9~1.5mol/lの濃度になるように溶解した有機電解液を用いた請求項8記載の有機電解液電池。

【請求項 15】

正極極性の金属容器が、クロムを15wt%以上およびモリブデンを0.5wt%以上含有する不銹鋼からなる請求項8記載の有機電解液電池。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム等の軽金属や、その合金、リチウムと炭素または金属酸化物との層間化合物等を活物質とする負極と、有機電解液とを用いる高温、高湿の条件下で長期間の使用および/または貯蔵を可能にした高温用有機電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

電池用非水電解質としては、有機電解液とポリマー固体電解質とが実用化されている。

このうち有機電解液は、非プロトン性の有機溶媒に、リチウム塩を溶質として溶解したもので、活性な金属リチウムに対しても安定で、通常低融点の組成が選ばれる。

そのために、有機電解液電池は、一般に低温特性が優れ、広い温度範囲で使用可能で、長期間の貯蔵性も優れている。

thickness of aforementioned gasket of the state which sealing up stopping it did, was compressed is 50 - 90% ranges

[Claim 13]

In portion which touches at least with to metal container of positive electrode polarity of gasket surface and metal container of negative electrode polarity, mineral oil is added to blown asphalt, precoat after doing, paint which melts these with solvent is dried, organic electrolyte solution battery. which is stated in Claim 8 which provides sealant layer which blown asphalt is designated as main component

[Claim 14]

The  $\gamma$ -butyrolactone alone or the  $\gamma$ -butyrolactone in high boiling point mixed solvent which is made main component, organic electrolyte solution battery. which is stated in Claim 8 which uses organic electrolyte solution which in order to become concentration of 0.9 - 1.5 mol/l, melts lithium fluoroborate of the solute

[Claim 15]

metal container of positive electrode polarity, chromium organic electrolyte solution battery. which is stated in the Claim 8 which consists of stainless steel which 15 wt% or greater and molybdenum 0.5 wt% or greater is contained

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention, lithium or other light metal and alloy, lithium and carbon or regards organic electrolyte solution battery for high temperature which under condition of high temperature, high humidity which uses negative electrode and organic electrolyte solution where metal oxide intercalation compound etc designate as active substance makes use and/or storage of long period possible.

[0002]

[Prior Art]

As nonaqueous electrolyte for battery, organic electrolyte solution and polymer solid electrolyte are utilized.

As for organic electrolyte solution among these, in organic solvent of aprotic, being something which melts lithium salt as solute, in stability, composition of low melting point is usually chosen vis-a-vis active metallic lithium.

Because of that, as for organic electrolyte solution battery, low temperature property is superior generally, in useable, also storage property of long period is superior in wide temperature range

当初は軍用や宇宙開発用等の特殊用途で使われたが、電子ウォッチ、電子手帳、AF カメラ等の各種民生用電子機器の主電源に幅広く使用されるだけでなく、近年、メモリーバックアップ用電源としての需要が急増している。

これらバックアップ用電源として、リチウム・フッ化黒鉛、 $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系やリチウム・二酸化マンガン、 $\text{Li}/\text{MnO}_2$  系の一次電池だけでなく、リチウム二次電池も多用されつつある。

#### 【0003】

図 1 に  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系のコイン形有機電解液リチウム電池の代表的構造を縦断面図で示す。

図 1 において、負極端子を兼ねるステンレス鋼製の蓋 1 の内側に負極 2 の金属リチウムが一体に圧着されており、蓋 1 の周縁にはガスケット 6 が嵌着されている。

活物質の  $(\text{CF})_n$  を主体に成型された正極 3 は、正極端子を兼ねるステンレス鋼 (SUS304; Cr18%, Ni8%) 製のケース 5 の内底面に取り付けられたチタン製ラスの集電体に圧着されている。

負極 2 と正極 3 との間は、セパレータ 4 により隔離されている。

正極 3 およびセパレータ 4 の孔隙に有機電解液が含浸保持されている。

ケース 5 のフランジをカールさせて蓋 1 との間のガスケット 6 を圧縮して密封口する。

通常、ガスケット 6 の表面の少なくとも蓋 1 とケース 5 とに接する部分には予めブロンアスファルトを主体とするシーラント層 8 を設け、密閉性を向上させている。

#### 【0004】

従来の一般的な  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系有機電解液電池においては、セパレータにはポリプロピレン (PP) 不織布が、ガスケットには主にポリプロピレン (PP 樹脂) が、また電解液としては高沸点溶媒の γ-ブチロラクトン (BL) 単独または BL に低沸点溶媒の 1,2-ジメトキシエタン (DME) を添加した場合溶媒に溶質のホウフッ化リチウム、 $\text{LiBF}_4$  を 1.0 mol/l の濃度になるように溶解した有機電解液が用いられている。

#### 【0005】

temperature range.

start was used with military use and or other special application for outer space development, but demand widely it is used not only, recently, as power supply for memory backup is increased rapidly in main power supply of electron watch、electronic memopad, AF camera or other various domestic use electronic equipment.

As power supply for these backup, lithium \* fluorinated graphite、 $\text{Li}/(\text{CF})_n$  not only a primary battery of system and lithium \* manganese dioxide、 $\text{Li}/\text{MnO}_2$  type, also lithium secondary battery is being used.

#### 【0003】

In Figure 1  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  representative structure of coin shape organic electrolyte solution lithium battery of system is shown with longitudinal cross-sectional view.

In Figure 1, metallic lithium of negative electrode 2 pressure bonding is done as one unit in inside of lid 1 of stainless steel which combines negative electrode terminal, the gasket 6 fitting is done to surrounding edge of lid 1.

$(\text{CF})_n$  in main component of active substance as for positive electrode 3 which molding is done, stainless steel which combines positive electrode terminal (SUS 304; Cr 18%, Ni 8%) make pressure bonding it is done in current collector of titanium lath which is installed in inside bottom surface of the case 5.

Between of negative electrode 2 and positive electrode 3 is isolated by separator 4.

organic electrolyte solution being impregnated and being kept in hole opening of the positive electrode 3 and separator 4.

curl doing flange of case 5, compressing gasket 6 between lid 1, sealing up stopping it does.

Usually, beforehand it provides sealant layer 8 which designates blown asphalt as main component in portion which touches at least with to lid 1 and case 5 of surface of gasket 6, air tightness has improved.

#### 【0004】

conventional general  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  regarding organic electrolyte solution battery, in separator polypropylene (PP) non-woven fabrics, in gasket mainly polypropylene (PP resin), In addition when the; ga of high boiling solvent -butyrolactone 1 and 2 -dimethoxy ethane (DME) of low boiling solvent is added to (BL) alone or BL, as electrolyte solution the organic electrolyte solution which in order to become concentration of 1.0 mol/l, melts lithium fluoroborate、 $\text{LiBF}_4$  of solute in solvent is used.

#### 【0005】



Li/(CF)<sub>n</sub>系有機電解液電池の正極活物質のフッ化黒鉛の熱分解温度は320~420 deg Cで、負極の金属リチウムは融点の180.54 deg Cまでは溶融変形を起こさない。

そして放電生成物のフッ化リチウム、LiFの熱分解温度は848 deg Cであるので、元来熱的に安定な電池系といえる。

従来のLi/(CF)<sub>n</sub>系電池は-40~+60 deg Cの温度範囲で10年間を越える長期間の貯蔵および/または使用が可能である。

コイン型に限らず、ボタン型、ウエハ型、円筒型等のセル形状にかかわらず、一般に正極端子を兼ねる金属容器と負極端子を兼ねる金属容器間に耐電解液性で電気絶縁性の合成樹脂製ガスケットを介在させてクリンプしてシーリングすることにより、セル内部から電解液等のセル要素が外部へ漏出したり、セル外部の空気や湿気がセル内部へ侵入しないように液密性および気密性が保持される。

#### 【0006】

エレクトロニクス技術の発展につれて、メモリーバックアップ用電池の利用分野が拡大され、従来、想定していたよりも厳しい条件に耐えることが要求され、例えば自動車のエンジンルーム内や屋外用の各種産業機器のように、高温、高湿の過酷な条件下でも使用されるようになった。

また、生産段階で、プリント基板上に他の電子部品と共にリフロー工程によりハンダ付けする際の高温に曝されても電池特性が劣化しないことが要求される。

#### 【0007】

Li/(CF)<sub>n</sub>系以外の有機電解液電池には、例えば高沸点のプロピレンカーボネイト(PC)と低沸点の1,2-ジメトキシエタン(DME)との混合溶媒を使用する場合が多い。

このような低沸点溶媒の添加は電解液の粘度を低くしてパルス放電をはじめ高率放電特性を向上させるためである。

しかしながら、容器の厚さに対して、セルの断面積が大きいコイン型やウエハ型の場合、高温状態におかれると、電解液中の低沸点溶媒が気化してセル内圧が上昇し、セル容器が膨れ、著しいときには容器のシール部に隙間が生じ、低沸点溶媒の蒸気が漏出する場合がある。

Li/(CF)<sub>n</sub> as for thermal decomposition temperature of fluorinated graphite of positive electrode active material of the organic electrolyte solution battery with 320 - 420 deg C, as for metallic lithium of negative electrode melt deformation is not caused to 180.54 deg C of melting point.

Because and thermal decomposition temperature of lithium fluoride、LiF of discharge product is 848 deg C, stability you can call to originally thermal battery system.

conventional Li/(CF)<sub>n</sub> battery - 40 - storage and/or use of long period which exceeds 10 year with temperature range of + 60 deg C is possible.

Not just coin type, button type、wafer type, regardless of cylinder or other cell shape, between the metal container which combines metal container and negative electrode terminal which combine positive electrode terminal generally synthetic resin gasket of electrical insulating property lying between with electrolyte resistance, crimp doing, from cell internal electrolyte solution or other cell element leaks to outside by the sealing doing, In order for air and moisture vapor of cell outside not to invade to the cell internal, liquid-tightness and air tightness are kept.

#### 【0006】

Accompanied by development of electronics technology, use field of battery for memory backup is expanded, withstands harsh condition where until recently, you had supposed with in comparison, it was required, inside engine room of for example automobile and like various industry equipment for the outdoors, it reached point where it is used even under severe condition of high temperature、high humidity.

In addition, when with production stage, soldering doing on printed board with other electronic part with reflow step, being exposed by high temperature, battery property is required does not deteriorate.

#### 【0007】

Li/(CF)<sub>n</sub>, propylene carbonate of for example high boiling point (PC) with when 1 and 2-dimethoxy ethane (DME) with mixed solvent of low boiling point is used is many in organic electrolyte solution battery other than system.

Addition of this kind of low boiling solvent making viscosity of electrolyte solution low, is in order high discharge property to improve including pulse discharge.

But, when it is a coin type and a wafer type where cross-sectional area of cell is large vis-a-vis thickness of canister, when it is placed in the high temperature state, low boiling solvent in electrolyte solution evaporating, cell internal pressure rises, when the cell canister swelling、being considerable, gap occurs in seal of canister, there are times

沸点溶媒の蒸気が漏出する場合がある。

このような状態では、有機電解液の組成が変化したり、有機電解液自体が漏出したり、外部から空気が侵入し、空気中に含まれる水分によりリチウム負極表面に酸化膜が形成されて内部抵抗が高くなる等により電池特性が劣化する等の多くの問題が生じていた。

#### 【0008】

このような問題を解決するには、セルの耐熱性を向上させることが肝要である。

このような目的を達成するために、従来、ガスケット、シーラント、セパレータ等の有機材料の耐熱性の向上や、電解液組成を改良する試みがなされている。

例えば、米国特許第 5,246,795 号や特公平 5-58232 号公報等の提案があったが、実用性能が必ずしも満足できるものとはいえなかった。

#### 【0009】

また、高度の密封度を確保するために、正極端子がガラス金属封止された蓋と、負極極性の金属容器上縁との間をレーザー溶接により完全密封した構造のセルも実用化されている。

この構造は極めて高信頼性であるが、部品コストが高く、生産性が必ずしも高くないので、汎用電池への適用には不向きであった。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来、 $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系有機電解液電池において、セパレータやガスケットに用いられている PP 樹脂は比較的高融点なので、耐熱性が優れた汎用樹脂とされてきた。

PP 樹脂の成型体は低荷重状態では 110 deg C で連続使用が可能で、荷重がない状態では 150 deg C の高温にも耐えるが、ガスケットのように高い荷重下においては 100 deg C 以下でもコールドフローによる変形を生じ、60 deg C を越える高温での長期間の貯蔵および/または使用時には前述したような不具合な問題を惹起する場合が多かった。

#### 【0011】

本発明は、適切な耐熱性部品および構成を採用することにより、高温下における長期間の使用および/または貯蔵時に従来惹起していた問

when vapor of low boiling solvent leaks.

With this kind of state, composition of organic electrolyte solution changed, organic electrolyte solution itself leaked, air invaded from outside, oxide film being formed by lithium negative electrode surface by moisture which is included in air, the internal resistance or other many problem where battery property deteriorates such as it becomes high with occurred.

#### 【0008】

This kind of problem is solved, heat resistance of cell it improves it is a necessary.

In order to achieve this kind of objective, until recently, improvement of heat resistance of gasket, sealant, separator or other organic material and attempt which improves electrolyte solution composition have done.

There was a for example U.S. Patent 5,246,795 number and Japan Examined Patent Publication Hei 5-58232 disclosure or other proposition, but those which always can be satisfied practical performance you could not say.

#### 【0009】

In addition, in order to guarantee high-level degree of sealing up, positive electrode terminal glass metal has been utilized also cell of structure which seals up between metal container upper edge of lid and negative electrode polarity which are sealed completely with laser welding.

This structure is quite high reliability, but parts cost to be high, because the productivity always is not high, it was unsuitable to application to the general-purpose battery.

#### 【0010】

##### 【Problems to be Solved by the Invention】

Until recently, because PP resin which is used for separator and the gasket  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  in organic electrolyte solution battery, relatively is high melting point, it made common resin where heat resistance is superior.

molded article of PP resin with low load state continuous use being possible with 110 deg C, with state which does not have load withstands also high temperature of 150 deg C, but like gasket in under high load with as much as 100 deg C or less with cold flow deformation occurring, At time of storage and/or use of long period with high temperature which exceeds 60 deg C, kind of disadvantage which is mentioned earlier when problem is caused was many.

#### 【0011】

As for this invention, it cancels problem which has been caused until recently at time of use and/or storage of long period in under the high temperature with appropriate heat

題を解消し、高信頼性で、汎用性が高い Li/(CF)<sub>n</sub> 系をはじめとする高温用有機電解液電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために、本発明は、リチウム等の軽金属、リチウム等の軽金属を主体とした合金、リチウム等のアルカリ金属と炭素または金属酸化物との層間化合物のいずれかを活物質とする負極と、沸点が少なくとも 170 deg C である単独の有機溶媒または複数の混合有機溶媒に、溶質としてリチウム塩を溶解させた有機電解液とを用い、正極と前記負極との間を、耐電解液性が優れ、保液性に富み、融点が少なくとも 170 deg C である多孔性の合成樹脂製シートからなるセパレータにより隔離し、耐電解液性が優れ、連続使用温度が少なくとも 150 deg C である熱可塑性合成樹脂単独または前記熱可塑性合成樹脂を主体とするガスケットの表面に、予めブロンアスファルトを主体とするシーラント層を設け、前記ガスケットを正極極性金属容器と負極極性金属容器との間に介在させた状態で、正極または負極いずれか一方の極性の金属容器の上縁をカールさせることにより前記ガスケットを圧縮して密封した有機電解液電池である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明は上記した耐熱性部品および構成を採用することにより、従来の有機電解液電池では達成できなかった 150 deg C 前後の高温下でも、長期間の使用および/または貯蔵が可能にし、有機電解液電池の用途を飛躍的に拡大し得るものである。

【0014】

【実施例】

本発明による実施例について図および表を参照しながら以下詳細に説明する。

【0015】

(実施例 1)

resistance part and adopting constitution, with the high reliability, Li/ where commodity is high (CF ) <sub>n</sub> organic electrolyte solution battery for the high temperature which begins system it is offered it makes objective.

【0012】

[Means to Solve the Problems]

In order to achieve this objective, as for this invention, alloy, lithium or other alkali metal and the organic electrolyte solution which melts lithium salt in organic solvent of alone where negative electrode and boiling point where designate carbon or metal oxide which designate lithium or other light metal, lithium or other light metal as main component any of intercalation compound as active substance are 170 deg C at least or mixed organic solvent of plural, as solute using, Between positive electrode and aforementioned negative electrode, electrolyte resistance is superior, is rich to liquid retaining property, isolates melting point at least with separator which consists of porous synthetic resin seat which is 170 deg C, electrolyte resistance is superior, in surface of gasket which designates thermoplastic synthetic resin alone or aforementioned thermoplastic synthetic resin where continuous use temperature is 150 deg C at least as main component, Beforehand, it is a organic electrolyte solution battery which provides sealant layer which designates blown asphalt as main component, with positive electrode polarity metal container and state which lies between between negative electrode polarity metal container, compressing aforementioned gasket by the curl doing, upper edge of metal container of polarity of positive electrode or negative electrode any one sealing up stopping does aforementioned gasket.

【0013】

[Embodiment of the Invention]

As for this invention by adopting heat resistance part and constitution which were inscribed, with conventional organic electrolyte solution battery it is something which even under high temperature approximately of 150 deg C which cannot be achieved, makes use and/or storage of long period possible, can expand application of organic electrolyte solution battery rapidly.

【0014】

[Working Example(s)]

While referring to figure and chart with this invention concerning Working Example, below you explain in detail.

【0015】

(Working Example 1)

Li/(CF)<sub>n</sub> 系のコイン型電池(型式 No.BR1225、外径 12.5mm、総高 2.5mm)用ガスケットを各種耐熱性樹脂を用い射出成型法により作製した。

広口試薬瓶中に、溶媒 BL に溶質の LiBF<sub>4</sub> を 1.0mol/l の濃度になるように溶解した有機電解液を 100ml ずつ注入し、各種樹脂製のガスケット 10 個ずつを入れ、密栓する。

その後 150 deg C で 40 日間放置し、各ガスケットの外観検査と重量変化から、耐電解液性を調べた。

その結果を表 1 に示す。

[0016]

【表 1】

No.	種 類	耐電解液性
1	ポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂	不変
2	四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)樹脂	不変
3	ポリエーテルケトン(PEK)樹脂	不変
4	ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂	不変
5	ポリエーテルサルホン(PES)樹脂	溶解
6	ポリサルホン(PSu)樹脂	溶解
7	ポリアミドイミド(PAI)樹脂	溶解
8	ポリエーテルイミド(PEI)樹脂	溶解

[0017]

表 1 から検討した 8 種類の樹脂のなかで、耐電解液性が優れているのは、ポリフェニレンスルフィド(PPS)樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)樹脂、ポリエーテルケトン(PEK)樹脂およびポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂の 4 種類であった。

Li/(CF)<sub>n</sub> coin type battery of system (model No.BR1225、outer diameter 12.5 mm、total height 2.5 mm) business gasket was produced with injection molding method making use of various heat resistant resin.

In wide mouth reagent bottle, it fills 100 ml at a time organic electrolyte solution which in order to become concentration of 1.0 mol/l, melts, Li BF<sub>4</sub> of solute in the solvent BL gasket 10 of various resin inserts each, plugging does.

After that 40 day it left with 150 deg C, from external appearance inspection and weight change of each gasket, inspected electrolyte resistance.

Result is shown in Table 1.

[0016]

[Table 1]

[0017]

In resin of 8 types which were examined from Table 1, fact that electrolyte resistance is superior was 4 types of polyphenylene sulfide (PPS) resin、tetrafluoroethylene \* perfluoro alkyl vinyl ether copolymer (PFA) resin、polyether ketone (PEK) resin and poly ether ether ketone (PEEK) resin.

った。

なお、PEEK 樹脂からなるガスケットは前述した米国特許第 5,246,795 号で提案されていたものである。

【0018】

上記した 4 種類の耐電解液性が優れた樹脂からなるガスケットを使用し、BR1225 形  $\text{Li}(\text{CF})_n$  系コイン型電池(公称容量 48mAh)を作製した。

なお、各ガスケット表面の少なくとも蓋とケースとに接する部分に予めブロンアスファルトに鉱物油を添加し、溶剤で溶解した塗料を塗布した後乾燥し、ブロンアスファルトを主体とするシーラント層を設けた。

セパレータ、ガスケット以外は図 1 で説明した材料および部品を使用した。

なお、セパレータには従来の PP 繊維不織布をポリブチレンテレフタレート(PBT)繊維不織布(繊維径  $15.0\text{ }\mu\text{m}$  以下、目付重量  $25.0\sim 100.0\text{g/m}^2$ 、平均孔径  $10.0\sim 60.0\text{ }\mu\text{m}$ )に替えて使用した。

【0019】

各 50 セルについて、 $150\text{ deg C}$  で 40 日間にわたる高温保存試験と、 $60\text{ deg C}$  で相対湿度 90% の条件下で同じく 40 日間にわたる高温高湿保存試験を行った。

これら試験中に 10 日に 1 回全セルを常温、常湿に戻し開路電圧と内部インピーダンス( $1000\text{Hz}$  交流による)とを測定し、それらの平均値を求めた。

高温保存試験および高温高湿保存試験の結果を表 2 および表 3 に示す。

【0020】

【表 2】

Furthermore, gasket which consists of PEEK resin is something which is proposed with U.S. Patent 5,246,795 number which is mentioned earlier.

【0018】

gasket which consists of resin where electrolyte resistance of 4 types which you inscribed is superior was used, BR1225 shape  $\text{Li}(\text{CF})_n$  coin type battery (nominal capacity 48 mAh) was produced.

Furthermore, mineral oil was added to blown asphalt beforehand in portion which touches at least with to lid and case of each gasket surface, coating fabric after doing, paint which is melted with the solvent was dried, sealant layer which designates blown asphalt as main component was provided.

Other than separator, gasket material and part which are explained with Figure 1 were used.

Furthermore, changing conventional PP fiber non-woven fabrics into polybutylene terephthalate (PBT) fiber non-woven fabrics (fiber diameter  $15.0\text{ }\mu\text{m}$  or less, apparent weight  $25.0\sim 100.0\text{g/m}^2$ , average pore diameter  $10.0\sim 60.0\text{ }\mu\text{m}$ ) in the separator, you used.

【0019】

Concerning each 50 cell, high temperature high humidity storage test which with high temperature storage test and  $60\text{ deg C}$  which cover 40 day with  $150\text{ deg C}$  similarly covers 40 day under condition of relative humidity 90% was done.

During these testing one time all cell was reset to ambient temperature, ambient humidity on the 10th and open circuit voltage and internal impedance (With  $1000\text{ Hz}$  alternating current) were measured, those mean were sought.

Result of high temperature storage test and high temperature high humidity storage test is shown in Table 2 and Table 3.

【0020】

【Table 2】

セルNo.	1		2		3		4	
種類	PPS樹脂		PFA樹脂		PEK樹脂		PEEK樹脂	
保存 日数	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)
保存前	3.41	43	3.41	43	3.41	43	3.41	43
10日	3.41	79	3.40	77	3.39	83	3.38	86
20日	3.40	11	3.40	115	3.37	123	3.37	128
30日	3.38	123	3.38	124	3.36	133	3.35	141
40日	3.38	137	3.37	141	3.34	147	3.35	152

【0021】

【0021】

【表3】

【Table 3】

セルNo.	1		2		3		4	
種類	PPS樹脂		PFA樹脂		PEK樹脂		PEEK樹脂	
保存 日数	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)	開路電圧 (V)	内部インピーダンス (Ω)
保存前	3.41	43	3.41	43	3.41	43	3.41	43
10日	3.41	49	3.41	51	3.40	93	3.22	100
20日	3.41	62	3.41	63	3.38	236	3.16	245
30日	3.41	71	3.41	73	3.37	385	3.11	404
40日	3.40	85	3.40	87	3.35	538	3.01	680

【0022】

表2および3の結果から高温または高温、高湿下で保存日数が経過するにつれて、すべてのセルで開路電圧が徐々に低下し、内部インピーダンスが上昇する傾向がある。

しかしながらPPS樹脂およびPFA樹脂からなるガスケットを使用したセル No.1 および 2 において、開路電圧の低下および内部インピーダンスの上昇が少なく、耐熱性が優れていることがわかる。

ガスケットは、電池封口時に正極および負極極性の金属容器間に介在させた状態で、荷重が加えられて圧縮されるので、連続使用温度が低い樹脂の場合、コールドフロー現象を起こし、封口部の気密性および液密性が保てなくなる。

【0022】

As from result of Tables 2 and 3 days of storage elapses under high temperature or the high temperature, high humidity, open circuit voltage decreases gradually with all cell, there is a tendency where internal impedance rises.

But decrease of open circuit voltage and rise of internal impedance are little in the cell No. 1 and 2 which uses gasket which consists of PPSresin and PFAresin, heat resistance is superior, understands.

Because gasket is compressed with state which at time of battery sealing lies between between metal container of positive electrode and negative electrode polarity, load being added, when it is a resin whose continuous use temperature is low, cold flow phenomena happens, air tightness or liquid-tightness of sealing part stop being able

試験した4種類の樹脂のうち、純粋な PPS 樹脂の連続使用温度が 200 deg C であり、純粋な PFA 樹脂では 260 deg C であることが、高温および高温高湿保存試験で優れた耐熱性を示した理由であると考えられる。

【0023】

なお、ここでいう連続使用温度とはアイイーシー規格 216(IEC Publication216)に定められた耐熱温度である。

【0024】

(実施例 2)

ガスケット用樹脂として PPS 樹脂および PFA 樹脂が優れていることが判明したので、次に PPS 樹脂にガラス繊維を添加して形状安定性を向上させ得るかを検討した。

ガラス繊維を均一にブレンドし、その添加率が 5,10,15 および 20wt%の PPS 樹脂を試作し、射出成型法により作製したガスケットを使用し、実施例 1 と同じ条件で BR1225 型  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系コイン型電池を作製した。

各 100-セルについて-10 deg C で 1h、次いで+60 deg C で 1h 静置することを 60 回繰り返した後、常温常湿下に戻し、漏液の有無を調べた。

その結果を表 4 に示す。

【0025】

【表 4】

セルNo.	ガラス繊維添加率 (wt%)	漏液セル数
1	0	0/100
GF-1	5	0/100
GF-2	10	0/100
GF-3	15	24/100
GF-4	20	43/100

【0026】

表 4 からフィラーとしてのガラス繊維の添加率は 10wt% までが有効で、添加率を 15 および 20wt% と高めた場合、フィラーが多過ぎてガスケットが脆くなり、クリンプシールした際ガスケット表面に微細なクラックが生じ、この部分から熱耐撃により漏液したものと考えられる。

tomaintain.

Among resin of 4 types which it tests, continuous use temperature of the pure PPSresin being 200 deg C, with pure PFAresin they are 260 deg C, it is thought that, it is a reason which shows heat resistance which is superior in high temperature and high temperature high humidity storage test.

[0023]

Furthermore, continuous use temperature referred to here it is a heat resistance temperature which is decided in eye E C. standard 216 (IEC Publication216 ).

[0024]

(Working Example 2 )

PPSresin and PFAresin are superior as resin for gasket,because it was ascertained , adding glass fiber to PPSresin next, it examined shape stability whether it can improve.

Used gasket which blending to uniform, added proportion made on an experimental basis PPSresin of 5, 10, 15 and 20 wt%, produces the glass fiber with injection molding method BR12 type 25  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  produced coin type battery with the same condition as Working Example 1.

After - with 10 deg C 1 h, 1 h standing it does next with + 60 deg C concerning each 100 cell and 60 times repeating , you reset under ambient temperature and humidity, inspected presence or absence of leaked liquid.

Result is shown in Table 4.

[0025]

[Table 4]

[0026]

As for added proportion of glass fiber as filler from Table 4 being effective to 10 wt%, when added proportion 15 and 20 wt% it makes high, filler being too multi, gasket becomes brittle, occasion where crimp seal it does microscopic crack occurs in gasket surface, is thought that the thing which leaked liquid is done from this portion by thermal resistance attacking.

[0027]

ここでは PPS 樹脂の場合についてだけ記したが、PFA 樹脂の場合もフィラーとしてのガラス繊維の添加率は、PPS 樹脂と同様に 10wt%までが有効であったことを付記する。

[0028]

(実施例 3)

実施例 2 において PPS 樹脂にフィラーとしてガラス繊維を添加してガスケット材料の硬度を高めた効果について調べたが、ここでは逆に PPS 樹脂にエラストマーとしてポリエチレン(PE)またはポリプロピレン(PP)をおのおの 2,4,6,8,10,12 および 15wt%ずつ添加し、均一にブレンドした樹脂を調整し、射出成型法で作製したガスケットを使用し、実施例 1 の本発明によるセル No.1 と同様に BR1225 形 Li/(CF)<sub>n</sub> 系コインセルを作製し、実施例 2 と同じ熱衝撃サイクル試験後に漏液セル数を調べた。

その結果を表 5 に示す。

[0029]

[表 5]

セルNo.	エラストマー添加率 (wt%)	漏液セル数
1	0	0/100
PE-1	P E	2
PE-2		4
PE-3		6
PE-4		8
PE-5		10
PE-6		12
PE-7		15
PP-1	P P	2
PP-2		4
PP-3		6
PP-4		8
PP-5		10
PP-6		12
PP-7		15

[0030]

表 5 からエラストマーとして PE および PP とも

resistance attacking.

[0027]

Here in case of PPSresin just being attached, you inscribed, but incase of PFAresin added proportion of glass fiber as filler, were effective in same way as PPSresin to 10 wt%, symbol it does .

[0028]

(Working Example 3)

In Working Example 2 adding glass fiber to PPSresin as filler, you inspected concerning effect which raises hardness of gasket material, but here conversely polyethylene (PE) or polypropylene (PP) each is added 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 15 wt% at a time in PPSresin as elastomer, resin which blended to uniform is adjusted, gasket which is produced with injection molding method was used, BR1225 shape Li/(CF)<sub>n</sub> coin cell was produced in same way as cell No.1 with this invention of Working Example 1, leaked liquid number of cells was inspected after same thermal shock cycle test as Working Example 2.

Result is shown in Table 5.

[0029]

[Table 5]

[0030]

As elastomer from Table 5 it withstands also thermal



10wt%までの添加により広い温度差の熱耐撃サイクルにも耐えることが明らかである。

【0031】

なお、ここでは示さなかったが、エラストマーとして 10wt%までの添加率があれば、PE と PP とを混ぜても同等の効果が得られることが確かめられている。

換言すれば、ポリオレフィンとして代表的な PE および PP の少なくとも一方は PPS 樹脂のエラストマーとして 10wt%までであれば有効であることが確認された。

また PFA 樹脂の場合も同様な傾向が認められた。

【0032】

(実施例 4)

PPS 樹脂または PFA 樹脂単独または 10wt%以下のフィラーとしてのガラス繊維または PE および PP の少なくとも一方からなるポリオレフィン系エラストマーをこれら樹脂に均一にブレンドしてガスケットに用いることにより有機電解液電池の耐熱性が飛躍的に向上する。

【0033】

正極極性の金属容器と負極極性の金属容器間にガスケットを介在させた状態で、一方の極性の金属容器の上縁をカールさせてガスケットを圧縮して密閉口するに当って、ガスケットの厚さ維持率によって密閉状態は影響されるはずである。

なお、ここでいうガスケットの厚さ維持率とは次式で示される。

【0034】

【数 1】

$$\text{ガスケットの厚さ維持率}(\%) = \frac{\text{シーリング後のシーリング部のガスケットの厚さ}}{\text{シーリング前の密封部のガスケットの厚さ}} \times 100$$

【0035】

PPS 樹脂または PFA 樹脂からなるガスケットを用い、他の部品、材料はセル No.1 と同じにして、シーリング時のガスケットの厚さ維持率を 30,40,50,70,90 および 95%と変えて、BR1225 形  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系コイン型電池を作製した。

その後実施例 2 と同じ熱衝撃サイクル試験後に漏液セル数を調べた。

resistance attacking cycle of wide temperature difference, PE and PP with the addition to 10 wt% it is clear .

【0031】

Furthermore, here it did not show if there is a added proportion to 10 wt%, but as elastomer, mixing PE and PP, equal effect is verified is acquired .

If at least one of representative PE and PP is to 10 wt% as elastomer of PPS resin rephrases, as polyolefin, it is effective, it was verified.

In addition in case of PFA resin it could recognize similar tendency.

【0032】

(Working Example 4)

heat resistance of organic electrolyte solution battery improves rapidly PPS resin or PFA resin alone or as filler of 10 wt% or less by blending to uniform in these resin, using polyolefin type elastomer it consists of at least one of glass fiber or PE and PP for gasket.

【0033】

When with state which lies between, curl doing upper edge of metal container of on one hand polarity, compressing gasket, sealing upstopping it does gasket in metal container of positive electrode polarity and between the metal container of negative electrode polarity, sealed state is expectation which is influenced with thickness support value of gasket.

Furthermore, thickness support value of gasket referred to here it is shown with next formula.

【0034】

【Mathematical Formula 1】

【0035】

Other part, material 30, 40, 50, 70 and 90 and 95% changing thickness support value of gasket at time of sealing with as same as cell No.1, the BR1225 shape  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  it produced coin type battery making use of the gasket which consists of PPS resin or PFA resin.

After that leaked liquid number of cells was inspected after same thermal shock cycle test as Working Example 2.

その結果を表 6 に示す。

【0036】

【表 6】

セルNo.	種 類	ガスケットの厚さ維持率 (%)	漏液セル数
C-1	PPS 樹 脂	30	24/100
C-2		40	9/100
C-3		50	0/100
C-4		70	0/100
C-5		90	0/100
C-6		95	14/100
C-7	PFA 樹 脂	30	25/100
C-8		40	10/100
C-9		50	0/100
C-10		70	0/100
C-11		90	0/100
C-12		95	13/100

【0037】

表 6 からガスケットの厚さ維持率が 30,40 および 95% のセル No. C-1、C-2、C-6、C-7、C-11 および C-12 の耐漏液性が劣ることが明らかである。

これらのうち、ガスケットの厚さ維持率が 30 および 40% の場合はシーリング時の荷重が高過ぎ、シーリング部のガスケット厚さが薄くなり過ぎて、ガスケット機能が失われ、密閉度が低下したことになると考えられる。

【0038】

また、ガスケットの厚さ維持率 95% の場合は、シーリング時の荷重が低過ぎて密閉度を保てなかったものと推定される。

したがって、PPS 樹脂または PFA 樹脂製ガスケットを用いて封口する場合、ガスケットの厚さ維持率を 50~90% の範囲にすることが適切であると理解される。

【0039】

なお、ここで結果を示していないが、PPS 樹脂または PFA 樹脂にガラス繊維フィラーまたはポリオレフィン系エラストマーを 10wt% 以下添加し、均一にブレンドした場合も、PPS 樹脂または PFA 樹脂単独の場合と同様にシーリング時の適切なガスケットの厚さ維持率は 50~90% の範囲で

Result is shown in Table 6.

[0036]

[Table 6]

[0037]

thickness support value of gasket 30 and 40 and 95% cell No. C-1、C-2、C-6、C-7、C-11 and antileak property of the C-12 is inferior from Table 6, it is clear.

When among these, thickness support value of gasket it is 30 and 40%, load at time of sealing to be too high, gasket thickness of sealing part becoming too thin, gasket function is lost, is thought with thing where closeness decreases.

[0038]

In addition, in case of thickness support value 95% of gasket, load at time of sealing being too low, those which cannot maintain closeness it is presumed.

Therefore, making use of PPSresin or PFAresin gasket, when it seals, it puts thickness support value of gasket in 50 - 90% ranges, when it is appropriate, you understand.

[0039]

Furthermore, result has not been shown here. 10 wt% or less it adds glass fiber filler or polyolefin type elastomer in PPSresin, or PFAresin when it blended to uniform, thickness support value of appropriate gasket at time of sealing is 50 - 90% ranges in same way as case of PPSresin or PFAresin alone, it is verified.

あることが確認されている。

【0040】

(実施例 5)

PPS 樹脂製ガスケットを用い、実施例 1 のセル No.1 とセパレータだけを従来のセルと同じ PP 不織布とした BR1225 形  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系コイン型電池 (セル No.5) を作製し、各 50 セルについて実施例 1 と同様に 150 deg C で 40 日間にわたり高温保存中の開路電圧と内部インピーダンス (1000Hz 交流法) を測定し、平均値を求めてセル No.1 と比較した。

その結果について表 7 に示す。

【0041】

【表 7】

セル No.	1		5	
	PBT 繊維不織布		PP 繊維不織布	
保存 日数	開路電圧 (V)	内部インピーダンス ( $\Omega$ )	開路電圧 (V)	内部インピーダンス ( $\Omega$ )
保存中	3.41	43	3.40	45
10日	3.41	79	3.40	100
20日	3.40	113	3.15	350
30日	3.38	129	3.00	600
40日	3.38	139	2.80	850

【0042】

表 7 からガスケットを耐熱性が優れた PPS 樹脂製にしても、セパレータに従来の PP 繊維不織布を使った場合、高温における保存日数が経過するにつれて、開路電圧の低下および内部インピーダンスの上昇が著しかった。

セパレータの PP 不織布が半溶融状態となり、目詰まりを起こしてフィルム状になっていた。

150 deg C という高温環境において、セパレータとして PBT 繊維不織布が安定なことが再確認された。

【0043】

(実施例 6)

実施例 1~5 において、PPS 樹脂製ガスケットと PBT 繊維不織布セパレータとによって、耐熱性および耐熱衝撃性が優れた  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系有機電解液電池が実現できることが判明した。

[0040]

(Working Example 5)

Making use of PPSresin gasket, in same way as Working Example 1 measured the open circuit voltage and internal impedance (1000 Hz alternating current method) in high temperature storage with 150 deg C over 40 day just cell No.1 and separator of Working Example 1 as conventional cell BR1225 shape  $\text{Li}/$  which is made same PPnon-woven fabrics (CF) <sub>n</sub> produced coin type battery (cell No.5), concerning each 50 cell sought mean and compared with cell No.1.

As a result it shows in Table 7 concerning.

[0041]

[Table 7]

[0042]

From Table 7 gasket to PPSresin where heat resistance is superior, when until recently you used same PP fiber non-woven fabrics in separator, as days of storage in high temperature elapses, decrease of open circuit voltage and rise of internal impedance were considerable.

PPnon-woven fabrics of separator became semimolten state, clogging happened and had become film.

PBT fiber non-woven fabrics stability was reconfirmed in high temperature environment, 150 deg C, as separator.

[0043]

(Working Example 6)

In Working Example 1~5, with PPSresin gasket and PBT fiber non-woven fabrics separator,  $\text{Li}/$  where heat resistance and thermal shock resistance are superior (CF) <sub>n</sub> it can actualize organic electrolyte solution battery it

解液電池が実現できることが判明した。

さらにセパレータとして適切な PBT 繊維不織布の繊維径について検討した。

【0044】

PPS 樹脂製ガスケットを用い、他は実施例 1 のセル No.1 とセパレータ以外は同じにして BR1225 形  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系コイン型電池を各 100 セルずつ作製した。

検討した PBT 繊維不織布セパレータの平均繊維径は 0.5、1.0、5.0、10.0、15.0、20.0 および  $25.0\mu\text{m}$  であり、セル No.1 等で用いた繊維径が  $15.0\mu\text{m}$  以下の PBT 繊維不織布と同じく、目付重量が  $25.0\sim 100.0\text{g}/\text{m}^2$  および平均孔径  $10.0\sim 60.0\mu\text{m}$  の範囲のものを用いた。

【0045】

まず、各セルのセパレータの電解液の吸収保持性を評価するために、所定量の電解液を注加し、最終工程のシーリングを行い漏液セル数を調べた。

その後各 20 セルを用い 20 deg C において  $30\text{k}\Omega$  定抵抗負荷で終止電圧 2.5V までの連続放電試験を行い、放電時間の平均値を求めた。

これらの結果を表 8 に示した。

【0046】

【表 8】

セルNo.	繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	封口時漏液セル数	放電時間 (h)
1	15.0以下	0/100	506
S-1	平均 0.5	0/100	505
S-2	" 1.0	0/100	506
S-3	" 5.0	0/100	505
S-4	" 10.0	0/100	506
S-5	" 15.0	1/100	502
S-6	" 20.0	20/100	472
S-7	" 25.0	80/100	427

【0047】

表 8 の結果から、平均繊維径が  $15.0\mu\text{m}$  以上の場合、封口時の漏液セル数が多くなり、セル内の電解液量が少なくなったセルが増加した結果、放電時間の減少が目立つ。

wasascertained .

Furthermore it examined concerning fiber diameter of appropriate PBT fiber non-woven fabrics as separator.

【0044】

Making use of PPSresin gasket, other things cell No.1 of Working Example 1 and otherthan separator BR1225 shape  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  at a time each 100 cell produced coin type battery with as same.

As for average fiber diameter of PBT fiber non-woven fabrics separator which it examined 0.5 and 1.0 and 5.0 and 10.0 and 15.0 and 20.0 and with  $25.0\mu\text{m}$ , fiber diameter which is used with cell No.1 etc PBT fiber non-woven fabrics of  $15.0\mu\text{m}$  or less similarly, apparent weight used those of range of  $25.0\sim 100.0\text{g}/\text{m}^2$  and average pore diameter  $10.0\sim 60.0\mu\text{m}$ .

【0045】

First, electrolyte solution of predetermined amount was added in order evaluation to do theabsorption retention of electrolyte solution of separator of each cell, sealing of final process was done and leaked liquid number of cells was inspected.

After that making use of each 20 cell it tested to end voltage 2.5V continuous discharge with  $30\text{k}\Omega$  constant resistance load in 20 deg C, sought mean of discharge time.

These results were shown in Table 8.

【0046】

[Table 8]

【0047】

When from result of Table 8, average fiber diameter is  $15.0\mu\text{m}$  or greater, leaked liquid number of cells when sealing becomes many, as for result cell where electrolyte solution amount inside cell decreases increasing, decrease of discharge time inconspicuous.

なお、平均繊維径が  $0.5\mu\text{m}$  未満の場合、不織布として機械的強度が低く、取り扱い難いのでセパレータとしては使用できない。

また、目付重量が  $25.0\text{g/m}^2$  未満の場合も不織布として機械的強度が低く、セパレータとして不向きであり、目付重量が  $100.0\text{g/m}^2$  を越える場合は電解液の吸液速度が遅く、保液性も劣るのでセパレータとしては不適切である。

また、平均孔径が  $10.0\mu\text{m}$  未満の場合は、目付重量が大きい場合と同様に、電解液の吸収保持性が低くなり、実用性が乏しい。

一方平均孔径が  $60.0\mu\text{m}$  を越える PBT 繊維不織布では内部短絡が起こり易く、セパレータとして機能的に不満足である。

【0048】

したがって、 $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系有機電解液電池の耐熱性を向上させるためのセパレータとして、繊維径が  $15.0\mu\text{m}$  以下、好ましくは平均繊維径が  $0.5\sim 10.0\mu\text{m}$ 、目付重量が  $25.0\sim 100.0\text{g/m}^2$  および平均孔径が  $10.0\sim 60.0\mu\text{m}$  の PBT 繊維不織布が適している。

【0049】

以上 PBT 繊維不織布からなるセパレータについて詳述したが、ガスケットに使用した PPS 樹脂から作られる PPS 繊維不織布からなるセパレータも有効である。

この場合、繊維径は  $30.0\mu\text{m}$  以下、好ましくは平均繊維径が  $1.0\sim 20.0\mu\text{m}$  で、目付重量  $10.0\sim 100.0\text{g/m}^2$  の範囲の不織布を選べばよい。

【0050】

有機電解液電池のなかで、 $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系電池では不織布をセパレータに用いるが、微孔性の合成樹脂膜をセパレータに用いる場合もある。

コイル状に捲回された電極群を用いる高率放電用円筒型  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  系や金属リチウムやリチウム合金やリチウムと炭素または金属酸化物との層間化合物のいずれかを活物質とする負極を用いるリチウム二次電池などである。

これらの電池系において微孔性合成樹脂膜をセパレータに用いるのは、過大な電流が流れる放電または充電時に電池温度が上昇するのを

Furthermore, when average fiber diameter is less than  $0.5\mu\text{m}$ , mechanical strength to be low as non-woven fabrics, because handling it is difficult, as separator you cannot use.

In addition, when apparent weight is under  $25.0\text{g/m}^2$  also mechanical strength to be low as non-woven fabrics, being unsuitable as separator, when apparent weight exceeds  $100.0\text{g/m}^2$ , liquid absorption velocity of electrolyte solution to be slow, because also liquid retaining property is inferior, it is inadequate as separator.

In addition, when average pore diameter is under  $10.0\mu\text{m}$ , becomes in the same way, absorption retention of electrolyte solution low as case where the apparent weight is large, practicality is scanty.

On one hand with PBT fiber non-woven fabrics where average pore diameter exceeds  $60.0\mu\text{m}$  the internal short circuit is easy to happen, unsatisfactory in functional as separator.

【0048】

Therefore,  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  heat resistance of organic electrolyte solution battery as separator in order to improve, fiber diameter  $15.0\mu\text{m}$  or less, preferably average fiber diameter  $0.5\sim 10.0\mu\text{m}$ , apparent weight  $25.0\sim 100.0\text{g/m}^2$  and average pore diameter are suitable PBT fiber non-woven fabrics of  $10.0\sim 60.0\mu\text{m}$ .

【0049】

You detailed concerning separator which consists of or more PBT fiber non-woven fabrics, but also separator which consists of PPS fiber non-woven fabrics which is made from the PPS resin which is used for gasket is effective.

In this case, fiber diameter  $30.0\mu\text{m}$  or less, preferably average fiber diameter with  $1.0\sim 20.0\mu\text{m}$ , the non-woven fabrics of range of apparent weight  $10.0\sim 100.0\text{g/m}^2$  should have chosen.

【0050】

In organic electrolyte solution battery,  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  with battery non-woven fabrics is used for separator, but when synthetic resin membrane of microporous is used for the separator, it is.

In coil cylinder  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  system and metallic lithium and lithium alloy and lithium and for high discharge any of intercalation compound as active substance uses negative electrode where designate carbon or a metal oxide it is a lithium secondary battery etc which use the electrode group which winding is done.

As for using microporous synthetic resin membrane for separator in these battery system, when discharging or charge where excessive current flows making use of fact that battery

利用し、セパレータによるシャットダウン現象を起こさせて、破裂または発火事故を未然に防ぐことが1つの大きな理由である。

従来の微孔性合成樹脂膜セパレータとしてはPEおよび/またはPP膜が使用されていたが、通常電池温度が120 deg Cを越えればシャットダウン現象を起こし、充放電が不可能になるので150 deg Cを越える高温用有機電解液電池には不適合である。

融点が170 deg Cであるポリフッ化ビニリデン(PVDF)樹脂製の微孔性膜が有望である。

また、前述した融点が224 deg Cおよび285 deg CであるPBT樹脂およびPPS樹脂も微孔性膜材料として期待できる。

さらに融点260 deg Cのポリ四フッ化エチレン(PTFE)製微孔性膜も高温用有機電解液電池用セパレータとして適合可能である。

#### 【0051】

以上を総括すれば、本発明は正極と負極との間を融点が少なくとも170 deg CであるPBT樹脂、PPS樹脂、PVDF樹脂、PTFE樹脂の群から少なくとも1つ選ばれる合成樹脂製不織布または微孔性膜からなるセパレータで隔離し、ブロンアスファルトを主体とするシーラント層を表面に設けた連続使用温度が少なくとも150 deg Cである熱可塑性PPS樹脂またはPFA樹脂単独またはこれら熱可塑性樹脂を主体とするガスケットを正極極性金属容器と負極極性金属容器との間に介在させた状態で、正極または負極極性のいずれか一方の金属容器の上縁をカールさせて、ガスケットを圧縮して密封口することにより高温用有機電解液電池を構成するものである。

#### 【0052】

##### (実施例7)

前述した実施例1~6に示された $\text{Li}(\text{CF})_n$ 系有機電解液電池において、溶媒BLに溶質 $\text{LiBF}_4$ を1.0mol/lの濃度になるように溶解した有機電解液を使用していた。

ここでは、-20 deg Cでの放電が可能で、かつ従来以上の高温での作動特性の優れた溶媒について検討した。

temperature rises, causing shutdown phenomena with separator, it prevents rupture or ignition accident beforehand, as one it is largereason.

PEand/or PPfilm was used as conventional microporous synthetic resin membrane separator, but if usually the battery temperature exceeds 120 deg C, shutdown phenomena to happen, because charge-discharge becomes impossible, it is a non- conformity in organic electrolyte solution battery for high temperature which exceeds 150 deg C.

microporous film of polyvinylidene fluoride (PVDF) resin where melting point is 170 deg C ispromising.

In addition, you can expect PBT resin and PPSresin where melting point which is mentioned earlier is 224 deg C and 285 deg C as microporous film material.

Furthermore it is conformity possible poly tetrafluoroethylene of melting point 260 deg C (PTFE) make microporous film as organic electrolyte solution battery separator for high temperature.

#### 【0051】

If it summarizes above, between positive electrode and negative electrode from group of PBT resin, PPSresin, PVDF resin, PTFE resin where melting point is 170 deg C at least at least one it isolates this invention with separator which consists of synthetic resin non-woven fabrics or microporous film which is chosen, thermoplasticity PPSresin or PFAresin alone where continuous use temperature which provides the sealant layer which designates blown asphalt as main component in surface is 150 deg C at least or gasket which designates these thermoplastic resin as main component with positive electrode polarity metal container and state which lies between between negative electrode polarity metal container, the curl doing upper edge of metal container of any one of positive electrode or negative electrode polarity, Compressing gasket, it is something which forms organic electrolyte solution battery for hightemperature by sealing up stopping doing.

#### 【0052】

##### (Working Example 7)

organic electrolyte solution which in order to become concentration of 1.0 mol/l, melts the solute  $\text{LiBF}_4$  in solvent BL  $\text{Li}/$  which is shown in Working Example 1~6 which you mention earlier  $(\text{CF})_n$  in organic electrolyte solution battery, was used.

Here, - discharge with 20 deg C being possible, it examined concerning solvent where at same time actuation characteristics in high temperature above is superior until recently.

【0053】

表 9 に有機電解液に適した高沸点溶媒の融点(凝固点)と沸点とを示す。

【0054】

【表 9】

種 類	融 点 (℃)	沸 点 (℃)
プロピレンカーボネイト (PC)	-49.0	241.0
γ-ブチロラクトン (BL)	-43.0	202.0
エチレングリコールサルファイト (EGS)	-11.0	173.0
ジメチルスルホキシド (DMSO)	18.6	189.0
スルホラン (SL)	28.9	287.3
エチレンカーボネイト (EC)	40.0	248.0

【0055】

有機電解液電池としての実用低温性能として少なくとも-20 deg C で作動することを前提にすれば、PC と BL だけにしぼられる。

そこで、PC と BL の混合比率を変えた場合と、BL に低沸点溶媒の 1,2-ジメトキシエタン(DME)を添加した溶媒または混合溶媒に溶質の  $\text{LiBF}_4$  を 1.0mol/l の濃度になるように溶解した有機電解液を用いて実施例 1 のセル No.1 と同様に BR1225 形  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系コイン型電池を作製し、-40~85 deg C の広い温度範囲で、30k $\Omega$  定抵抗連続放電を行ない、放電深さ 40% の時点における作動電圧を測定して比較した。

その結果を図 2 に示す。

図 2 から PC と BL との混合溶媒を有機電解液に用いるセルにおいて、BL が PC より多い比率にし、BL を主体にすることにより、BL と低沸点の DME 混合溶媒の有機電解液のセルに性能上近似することがわかる。

したがって、 $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系有機電解液電池において、低温性能を-20 deg C までと限定すれば、高温下における長期間の使用および/または貯蔵を可能にするには、低沸点溶媒を添加しなくても実用性能が発揮できることが明らかである。

【0056】

【0053】

melting point of high boiling solvent which is suited for organic electrolyte solution in Table 9 (solidification point) with boiling point is shown.

【0054】

[Table 9]

【0055】

If - with 20 deg C it operates it makes at least premise aspractical low temperature property talent as organic electrolyte solution battery, it is squeezed to just PC and BL.

Then, mixing ratio of PC and BL was changed when and, the BR1225 shape  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  to produce coin type battery in same way as cell No.1 of Working Example 1 making use of organic electrolyte solution which in order to become concentration of 1.0 mol/l, melts  $\text{LiBF}_4$  of solute in the solvent or mixed solvent which adds 1 and 2 -dimethoxy ethane (DME) of low boiling solvent to BL, - with wide temperature range of 40 - 85 deg C, It did 30 k $\Omega$  constant resistance continuous discharge, measuring operating voltage in time point of the discharge depth 40%, it compared.

Result is shown in Figure 2.

It makes ratio where BL is more than PC in cell which uses mixed solvent of PC and BL for organic electrolyte solution from the Figure 2, on performance closely resembles to cell of organic electrolyte solution of the DME mixed solvent of BL and low boiling point understands by designating BL as main component.

Therefore,  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  in organic electrolyte solution battery, if - it limits low temperature property talent to 20 deg C, to make use and/or storage of long period in under high temperature possible, not adding low boiling solvent, you can show practical performance it is clear.

【0056】

## (実施例 8)

これまで実施例において  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系有機電解液電池の電解液は溶質の  $\text{LiBF}_4$  の濃度を 1.0 mol/l に固定していた。

この濃度が 0.8, 0.9, 1.0, 1.3, 1.5 および 1.6 mol/l になるように BL 単独溶媒に溶解して調整した有機電解液を用いて実施例 1 の本発明によるセル No.1 と同様に BR1225 形  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系コイン型電池を 50 セルずつ作製し、150 deg C において 40 日間にわたる高温保存中の内部インピーダンス(1000Hz 交流法)を測定し平均値を求めた。

その結果を表 10 に示す。

【0057】

【表 10】

セルNo.	E-1	E-2	1	E-3	E-4	E-6
$\text{LiBF}_4$ 溶質濃度 (mol/l)	0.8	0.9	1.0	1.3	1.5	1.6
内部インピーダンス						
保存前	48	46	43	43	45	46
10日後	154	80	79	81	83	122
20日後	317	113	111	116	118	283
30日後	420	131	122	130	132	365
40日後	577	140	135	136	139	404

【0058】

表 10 の結果から 0.8 および 1.6 mol/l の場合、高温における保存日数が経過するにつれて、内部インピーダンスが顕著に上昇することが認められた。

適切な溶質の  $\text{LiBF}_4$  濃度は 0.9~1.5 mol/l の範囲であることが理解される。

【0059】

## (実施例 9)

これまでの実施例で示した  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系非水電解液電池の正極極性のケースにはオーステナイト系の SUS304(Cr:18%, Ni:8%) 不銹鋼製のものを

## (Working Example 8)

So far  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  electrolyte solution of organic electrolyte solution battery had locked concentration of  $\text{LiBF}_4$  of solute in 1.0 mol/l in Working Example.

In order for this concentration to become 0.8, 0.9, 1.0, 1.3, 1.5 and 1.6 mol/l, melting in BL alone solvent, BR1225 shape  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  it produced 50 cell at a time coin type battery in same way as cell No.1 with this invention of Working Example 1 making use of organic electrolyte solution which you adjusted, it measured internal impedance (1000 Hz alternating current method) in high temperature storage which covers 40 day and in 150 deg C sought mean.

Result is shown in Table 10.

【0057】

[Table 10]

【0058】

From result of Table 10 in case of 0.8 and 1.6 mol/l, as days of storage in high temperature elapses, it rises it could recognize internal impedance remarkably.

$\text{LiBF}_4$  concentration of appropriate solute is range of 0.9 - 1.5 mol/l, you understand.

【0059】

## (Working Example 9)

$\text{Li}/$  which is shown with former Working Example (CF) those of the SUS 304 (Cr:18%, Ni:8%) stainless steel make of austenite were used to case of positive electrode



使用していたが、高温保存特性が必ずしも満足できるものではなかった。

そこで、高クロム、Cr 含有率のフェライト系不銹鋼板と高 Cr で、かつモリブデン、Mo を添加した不銹鋼板とによって、正極極性のケースを作製し、実施例 1 のセル No.1 と同様に 50 セルずつ作製し、85 deg C で 200 日間の保存試験を行い、開路電圧を測定した。

その結果を表 11 に示す。

【0060】

【表 11】

セルNo.	不銹鋼組成 (wt %)	開路電圧 (V)		
		保存期間 (日)		
		0	100	200
1	Cr : 18, Ni : 8	3.41	3.15	2.90
SS-1	Cr : 10	3.41	3.25	2.90
SS-2	Cr : 15	3.41	3.36	2.90
SS-3	Cr : 16	3.41	3.37	3.15
SS-4	Cr : 18	3.41	3.37	3.32
SS-5	Cr : 20	3.41	3.37	3.34
SS-6	Cr : 15, Mo : 0.5	3.41	3.37	3.34
SS-7	Cr : 18, Mo : 0.5	3.41	3.40	3.40
SS-8	Cr : 18, Mo : 1.0	3.41	3.40	3.40
SS-9	Cr : 18, Mo : 2.0	3.41	3.40	3.40
SS-10	Cr : 18, Mo : 3.0	3.41	3.38	3.35

【0061】

表 11 の結果から、ケースに Ni が含まれるオーステナイト系不銹鋼を用いたセル No.1 は 85 deg C 保存によって開路電圧の低下が大きかった。

保存後のセルを分解した所見として、正極と接するケース内底面が腐食し、負極の金属リチウム表面に、不純物が析出し、黒く汚損されていた。

フェライト系高 Cr 不銹鋼でも開路電圧の低下は認められるが、Cr が 16wt% 以上になれば開路電圧の低下が軽減される。

Ni を含まず、Cr が 15wt% 以上で、Mo を 0.5% 以上添加した不銹鋼板製ケースにおいてはセルの分解所見でも腐食は認められず、開路電圧の低下も少なく、高温保存性能を飛躍的に向上

polarity of nonaqueous electrolyte battery, but it was not something which always can be satisfied high temperature storage quality.

Then, ferrite stainless steel board of high chromium, Cr content with high Cr, it produced case of positive electrode polarity with stainless steel board which at sametime adds molybdenum, Mo, produced 50 cell each in same way as the cell No.1 of Working Example 1, did storage test of 200 day with 85 deg C, measured open circuit voltage.

Result is shown in Table 11.

【0060】

[Table 11]

【0061】

From result of Table 11, cell No.1 which uses austenite stainless steel where the Ni is included in case decrease of open circuit voltage was large with 85 deg C retention.

case inside bottom surface which touches with positive electrode as finding which disassembled cell after retaining, corroded, to metallic lithium surface of negative electrode, the impurity precipitated, black staining and loss was done.

Decrease of open circuit voltage is recognized even with ferrite high Cr stainless steel, but if Cr becomes 16 wt% or greater, decrease of open circuit voltage is lightened.

Ni was not included, Cr was 15 wt% or greater, corrosion was not recognized even with disassembly finding of cell regarding the stainless steel board make case which Mo 0.5% or more is added, also decrease of open circuit voltage decreased, high

できることが明らかになった。

【0062】

(実施例 10)

BR1225 形  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  系コイン型電池で、PPS 樹脂製ガスケット、PBT 繊維不織布セパレータ、Cr18%、Mo2.0wt% 不銹鋼製ケースおよび BL に  $\text{LiBF}_4$  を 1.0mol/l の濃度で溶解した有機電解液を用いる本発明による電池と、PP 樹脂ガスケット、PP 繊維不織布セパレータ、Ni18wt%、Cr8wt% 不銹鋼製ケースおよび BL、DME 混合溶媒に  $\text{LiBF}_4$  を 1.0mol/l の濃度で溶解した有機電解液を用いた従来例電池とをそれら以外は実施例 1 のセル No.1 と同じ条件で作製した。

これらのセルについて、150 deg C で 40 日間にわたる高温保存試験を行い、10 日間毎に、開路電圧の平均値、セル重量を測定し、減量がすべて電解液によるものとして電解液残存率(平均値)および 20 deg C における 30k $\Omega$  定抵抗連続放電による放電容量(終止電圧:2.5V, 20 セル平均)を求めた。

これらの結果を、図 3、図 4 および表 12 にそれぞれ示す。

【0063】

【表 12】

種類	本 発 明		従 来 例	
保存 日数	放電容量 (mAh)	容量残存率 (%)	放電容量 (mAh)	容量残存率 (%)
保存前	48	100	48	100
10日	45	93	5	11
20日	39	81	0	0
30日	36	75	0	0
40日	30	62	0	0

【0064】

従来例のセルは高温保存日数が経過するにつれて、図 3 で明らかなように開路電圧が急激に低下する。

この原因は図 4 の電解液残存率と相関性があるようで、低沸点の DME の漏出による電解液量の減少やケースの腐食によるリチウム負極の劣化が考えられる。

temperature storage property talent can improve rapidly clear.

[0062]

(Working Example 10)

BR1225 shape  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  with coin type battery, Prior Art Example battery which uses organic electrolyte solution which with this invention which uses organic electrolyte solution which melts the  $\text{LiBF}_4$  in PPSresin gasket, PBT fiber non-woven fabrics separator, Cr 18%, Mo2.0 wt% stainless steel make case and BL with concentration of 1.0 mol/l melts  $\text{LiBF}_4$  in battery and PPresin gasket, PPfiber non-woven fabrics separator, Ni 18 wt%, Cr 8 wt% stainless steel make case and the BL, DME mixed solvent with concentration of 1.0 mol/l it produced other than those withsame condition as cell No.1 of Working Example 1.

Concerning these cell, it did high temperature storage test which covers 40 day with 150 deg C, in every 10 day, measured mean, cell weight of open circuit voltage, reduced amount being electrolyte solution entirely and making thing, electrolyte solution residue ratio (mean) and it sought discharge capacity (end voltage: 2.5V, 20 cell average) with 30 k $\Omega$  constant resistance continuous discharge in 20 deg C.

These results, are shown respectively in Figure 3, Figure 4 and Table 12.

[0063]

[Table 12]

[0064]

As for cell of Prior Art Example as high temperature storage days it elapses, as been clear with Figure 3, open circuit voltage decreases suddenly.

As for this cause in order for there to be a electrolyte solution residue ratio and a correlation of the Figure 4, with leakage of DME of low boiling point you can think the deterioration of lithium negative electrode with decrease of electrolyte solution amount and corrosion of case.

表 12 に示されるように、従来例のセルは 150 deg C で 20 日間の保存で容量残存率が 0% になるのに対し、本発明によるセルは 81%, 40 日間の保存後でも 62% の容量残存率を示した。

【0065】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明は、ガスケット、セパレータをはじめ耐熱性が優れた工業的部品および材料を採用し、それらの総合的效果により従来不可能視されていた過酷な 150 deg C を越える高温下における長期間の使用および/または貯蔵を可能にするコスト・パフォーマンス性が優れた汎用の有機電解液電池を提供するものである。

さらに本発明により一次電池だけでなく再充電可能な電池にも適用することにより有機電解液電池の用途を著しく拡大することを可能にし、工業的価値大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

Li/(CF)<sub>n</sub> 系コイン型有機電解液電池の代表的構造を示す縦断面図

【図 2】

各種温度における電解液中の溶媒混合比率を変えた電池の放電深さ 40% 時の作動電圧の変化を示す図

【図 3】

150 deg C 保存による開路電圧の変化を示す図

【図 4】

150 deg C 保存による電解液残存率の変化を示す図

【符号の説明】

1

蓋

2

負極

3

正極

4

As shown in Table 12, as for cell of Prior Art Example with this invention cell showed 62% capacity residue ratio even after retaining 81% and 40 day vis-a-vis with 150 deg C with retention of 20 day capacity residue ratio becoming 0%.

[0065]

[Effects of the Invention]

As above detailed, it is something which offers common organic electrolyte solution battery where the cost performance characteristic which makes use and/or storage of long period in under high temperature which exceeds severe 150 deg C to which this invention adopts the industrial part and material where heat resistance is superior including gasket, separator impossible apparent is done until recently by those overall effect possible is superior.

Furthermore application of organic electrolyte solution battery is expanded considerably by applying to also rechargeable battery with this invention not only a primary battery to make possible, they are industrial value large ones.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

Li/(CF)<sub>n</sub> longitudinal cross-sectional view which shows representative structure of coin type organic electrolyte solution battery

[Figure 2]

Change of operating voltage at time of discharge depth 40% of battery which changed solvent mixing ratio in electrolyte solution in various temperature is shown the figure

[Figure 3]

Change of open circuit voltage is shown with 150 deg C retention figure

[Figure 4]

Change of electrolyte solution residue ratio is shown with 150 deg C retention figure

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

lid

2

negative electrode

3

positive electrode

4

セパレータ

separator

5

5

ケース

case

6

6

ガスケット

gasket

7

7

集電体

current collector

8

8

シーラント層

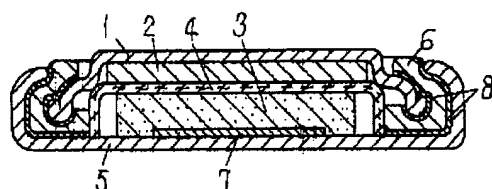
sealant layer

## Drawings

【図1】

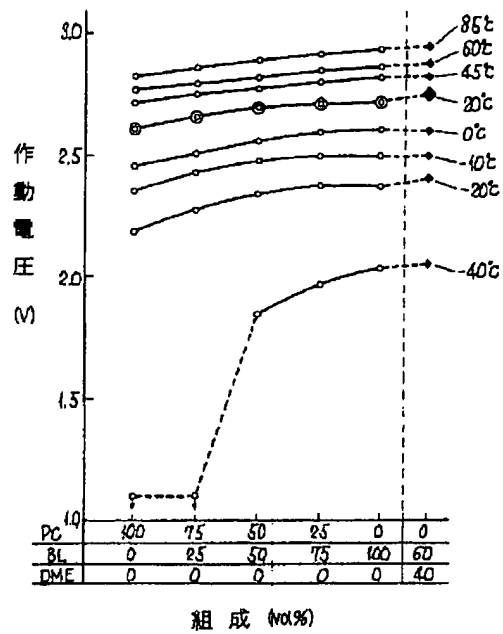
[Figure 1]

- 1...蓋
- 2...負極
- 3...正極
- 4...セパレータ
- 5...ケース
- 6...ガスケット
- 7...集電体
- 8...シーラント層

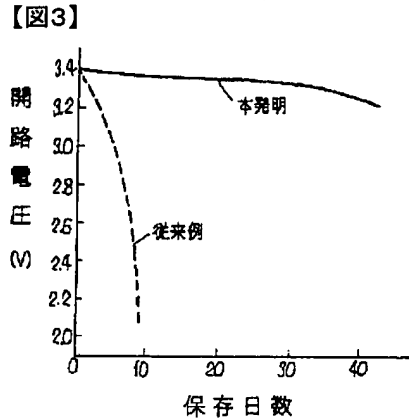


【図2】

[Figure 2]



[Figure 3]



[Figure 4]

